

Japanese Patent Laid-Open S55-121294

Laid-Open : September 18, 1980

Application No. : S54-28485

Filed : March 12, 1979

Title : CERAMIC HEATING ELEMENT AND MATERIAL THEREOF

Inventors : Akiyo KASUGAI, et al.

Applicant : NGK Spark Plug Co., Ltd.

A metalized paste substantially comprising tungsten and/or molybdenum or a compound thereof, and iron and cobalt and/or nickel and/or a compound thereof, characterized in that the elemental ratio of tungsten and/or molybdenum is 99.9-90 parts by weight and the elemental ratio of iron and cobalt and/or nickel is 0.1-10 parts by weight.

【物件名】

特開昭55-121294号公報

【添付書類】

5 524

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-121294

⑬ Int. Cl.³
H 05 B 3/14
C 04 B 41/14
C 23 C 17/00

識別記号

庁内整理番号
7708-3K
6625-4G
7141-4K

⑭ 公開 昭和55年(1980)9月18日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ セラミック発熱体及び材料

⑯ 発明者 村手重則

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

日本特殊陶業株式会社内

⑰ 特 願 昭54-28485

⑱ 出 願 昭54(1979)3月12日

⑲ 発明者 春日井明世

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

日本特殊陶業株式会社内

⑳ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

㉑ 代理人 弁理士 加藤朝道

1. 発明の名称

セラミック発熱体及び材料

2. 特許請求の範囲

- 1) タングステン及び/またはモリブデン若しくはその化合物及び鉄、コバルト及び/またはニッケル及び/またはその化合物から本質上成り、その元素組成比がタングステン及び/またはモリブデン 99.9~90重量部、鉄、コバルト及び/またはニッケル 0.1~10重量部であることを特徴とするメタライズペースト。
- 2) 前記鉄、コバルト及び/またはニッケルの化合物がこれらの金属の酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のメタライズペースト。
- 3) 前記鉄、コバルト及び/またはニッケルの化合物がこれらの金属の酸化物であり、その含有量が酸化物として10重量部以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のメタライズペースト。

- 4) タングステン及び/またはモリブデン若しくはその化合物及び鉄、コバルト及び/またはニッケル及び/またはその化合物から本質上成り、その元素組成比がタングステン及び/またはモリブデン 99.9~90重量部、鉄、コバルト及び/またはニッケル 0.1~10重量部であるメタライズペーストをアルミナ純度55~94重量部のセラミック下地側面または下地層間に施布形成し焼成して成るセラミック発熱体。
- 5) 前記鉄、コバルト及び/またはニッケルの化合物がこれらの金属の酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のメタライズペースト。
- 6) 前記鉄、コバルト及び/またはニッケルの化合物が、これらの金属の酸化物であり、その前記メタライズペースト中の含有量が10重量部以下であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のセラミック発熱体。

3. 発明の詳細な説明

本発明はセラミック発熱体に関し、その昇温曲線の制御可能なものに関する。

従来のタンタルステンまたはモリブデンのみによるメタライズペーストを用いたセラミック発熱体は、タンタルステンまたはモリブデン固有の温度係数に支配され昇温曲線を自由に定めることはできなかつた。近時、各種の昇温曲線をもつた電熱炉、乾燥機、電熱炉等が要求されており、これらの目的に対して、昇温曲線を自由に調整したセラミック発熱体が必要とされており、本発明は従来のかかる欠点を除去し、昇温曲線の制御可能なセラミック発熱体及び材料（メタライズペースト）を提供することを目的とする。即ち本発明のセラミック発熱体材料（メタライズペースト）は、タンタルステン及び／またはモリブデン若しくはその化合物及び鉄、コバルト及び／またはニッケル及び／またはその化合物から成り、その元素組成比がタンタルステン及び／またはモリブデン99.9～90重量部、鉄、コバルト及び／またはニッケル0.1～10重量部

(3)

はこれら化合物及び金属の混合物として用いることができる。

これらの金属成分の元素組成比はタンタルステン及び／またはモリブデン99.9～90、好ましくは99.9～95重量部、鉄、コバルト及び／またはニッケルが0.1～10、好ましくは0.1～5重量部である。Fe、Co、及び／またはNiは0.1以下では充分な効果が期待できず、10以上ではセラミック下地への拡散が大となつてメタライズと下地との界面が不適当化する。なお、Fe、Co及び／またはNiの化合物、タンタルステン及び／またはモリブデンの化合物を用いた場合にも上記元素組成比による。Fe、Co及び／またはNiの化合物として塩化物を用いるときは、塩化物含有量はメタライズペーストの10重量部以下とする。

本発明において、タンタルステンにFe、Co、Niを添加することによつて温度係数の制御が自由に行ける理由としては、次の通り推察される。即ち、セラミック発熱体の製造工程において、

(4)

特開55-121294(2)

であることを特徴とする。

また、本発明によるセラミック発熱体は、上記メタライズペーストをアルミナ焼成 85～96重量部のセラミック下地表面または層間に塗布形成して成ることを特徴とする。

以下本発明について詳述する。

発熱体の昇温曲線を自由に制御するために本発明においては、タンタルステン及び／またはモリブデンまたはその化合物をベースとし、鉄、コバルト及び／またはニッケルまたはその化合物を含有せしめることにより、発熱体の温度係数を制御する。温度係数は式(1)、 $\alpha = 100 - \frac{100}{\frac{R}{R_0} - 1}$ で与えられ、ここに $R = 100$ での抵抗値、 $R_0 = 0$ での抵抗値である。タンタルステン又はモリブデンの化合物としては、例えば三酸化タンタル (Ta₂O₅)、三酸化モリブデン (Mo₂O₃) を用いることができる。鉄、コバルト、ニッケルは各自単独にまたは、混合物として、或いはその酸化物、塩化物、硫酸化合物、好ましくは酸化物、塩化物として、及び／また

(5)

セラミック下地、メタライズペーストの構成要素が加温昇温係であり、そのため金属Fe、Co、Niが一部酸化され、セラミック中のアルミナ、シリカと相互拡散を起し、生成物としてガラス質をタンタルステンまたはモリブデン境界に形成する。このガラス質が、その理由は詳しくは明瞭ではないが、温度係数の減少効果を有していると考えられる。

図1図に示す如く、Feの含有量増大と共に温度係数は一定の割合の下に減少して行く。この事実から、本発明において、温度係数の正確な制御が可能であり、また、ガラス質の増大が温度係数の減少に寄与することも推察される。この温度係数の制御により、本発明のメタライズペーストを用いた発熱体の昇温曲線の制御が実現される。

本発明は、さらに図上のメタライズペーストを用い制御された昇温曲線を有するセラミック発熱体を提供する。前記メタライズペーストは、セラミック下地または層間に塗布、スクリーン

(6)

印刷等の物公知の方法（以上を翻弄して「魚布」と称する）で炭酸低収縮パターンを形成し、所定雰囲気下において焼成して、魚紋を得る。このセラミツタ下地としては、アルミナ含有量85~96重量%、好ましくは86~95.5のセラミツタを用いる。アルミナ含有量94多を焼成すると、メタライズと下地の間の接合強度が弱く、炭酸低の寿命に問題がある。アルミナ83多未満では、セラミツタ下地中のガラス成分が多くなり、メタライズペーストの炭酸低収縮のパラブリが多くなるため、炭酸低収縮の制御が困難化し、またメタライズとの適合にも問題がある。

このセラミック下地を、例えば上記組成のアルミナゼートとして形成し、メタライズペーストを敷布しペーストを焼成、別のアルミナゼートで被覆し、次いで約1500℃の非酸化性雰囲気中で焼成することにより、セラミック被覆体を得ることができると。

セラミツタ下地はアルミナを主成分としているが、その他の成分は、通常の焼成体用セラミ

社登55-121294(3)
 ア下地に含有される公知のもの、例えば、グリ
 セリカ、マダネシア、カルシア等を含有すること
 ができる。本発明の実施例においては、第1段、
 及び第2段に示すアルイナセートの他の成分は
 セリカ、マダネシア、カルシア、モリブデン、
 クロム等である。

また、本発明のセタリツタ下地に用いることのできる公知材質としてはムライト、アオムスナフイト、酸化タイタ、酸化アルミニウム、ペリリヲと称されるものがある。このアルミニナシートは一般にアルミニママグネシア、セリヤ等の酸化物を添加した原料粉末に有機質バインダーを添加してドクタブレード法、押出成膜法その他の公知の方法によりシート化してグリーンテープとして得る。

このようにして得たグリーンテープは以下例述の如くセラミツタ下地の一例として用いられる。なお、本発明の好ましい実施態様としてはセラミツタ下地は、グリーンテープ（即ち、焼成前のセラミツタ原料粉末成団体）であるが、場合

により鏡成下地を用いることも当然本発明に属する。

以下に本発明の実施例を記載する。

实施例 1

重量比でアルミナ92.5、シリカ6.4、マグネシア1.1、カルシア1.5の地下シート原料粉末をボールミルで湿式粉砕した後炭酸水で洗浄した。この粉末にメタクリル酸イソブチルエステル5.5、ニトロセルロース1.5、ジオクタルフタレート0.5.5を加えさらにトリクロロエチレン及びノブブチノールを添加してボールミルで混合し、スラリーとした。このスラリーを真空度平板上に流し出して厚さ1mmのグリーンシートを得た。他方、炭1に示す通りの配合比でFe, FeO, Fe₂O₃, Ni, Coを所定比、タンダムタン及びノバはセリブゲンに混合し、ボールミルで混合粉砕し乾燥、粉砕後325メッシュ以下の粉末を得、これに増剤として重量比でブチルカービール(15%)、ニブチルセルロース(3.5)を添加してメタクリルエポキシを得た。

このメタライズペーストを前記アルミナシート下に塗布し厚さ15 μ ×幅0.5mm×長さ0.7mの抵抗体パターンを形成し、他のアルミナシートをその上にサンドイッチ状に敷設し、この積層シートを非酸化性雰囲気内で100℃/Brで昇温し1500℃2時間保持して焼成した。その焼成されたセラフィタ抵抗体の抵抗値を0℃、100℃に於いて測定し、温度係数を前記式(得2)より求めて計算し、その結果を表1及び図2に示す。また、 R_0 について、その相加量と温度係数との間の関係をグラフとして図1に示す。

實施例 2

アミノ酸濃度 82~99%となるように下記組成の原料を混合後、例 1 の手順等を追加して表 2 に示す通りの組成のグリーンシートを得た。

特開 55-121294(4)

(重量%)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Mo
①	99	0.5	0.25	0.25	—	—
②	97	2	0.5	0.5	—	—
③	96	3	0.5	0.5	—	—
④	92	6	1	1	—	—
⑤	85	4	1	3	4	1
⑥	62	6	1.5	3.5	4	1

他方、タングステン
ノライズペーストとしてタングステ
ン99重量%、炭3重量%のものを調製し、上記
ガラスシートに、以下表施例1と同様にして
セラミック発色体を得た。各試料について表施
例1の如く測定・計算しその結果を表2に示す。

表-1

試料 No	タングステン ノライズペ ースト中の全 量(化合物) %	抵抗値Ω		温度係数 α=100(1/R-1)/(T-T ₀) ⁻¹	備考	試料 No	タングステン ノライズペ ースト中の全 量(化合物) %	抵抗値Ω		温度係数 α=100(1/R-1)/(T-T ₀) ⁻¹	備考
		0	100°C					0	100°C		
1	Fe=0	18.2	27.5	5.84	従来品	25	Fe=0-1	14.0	20.5	4.64	
2		18.5	27.4	5.84		26		14.2	20.6	4.65	
3		18.5	27.6	5.88		27		14.4	24.0	4.65	
4	Fe=0.1	13.6	20.5	4.92	本発明範囲内	28	Fe=0.10	20.1	27.5	2.40	
5		13.5	19.9	4.94		29		29.7	34.9	2.42	
6		13.4	20.0	4.95		30		30.0	37.4	2.45	
7	Fe=1	10.9	27.2	4.59		31	Fe=1.0	19.6	24.5	3.95	
8		10.1	24.1	4.42		32		16.4	25.7	3.97	
9		17.6	28.0	4.49		33		19.4	27.8	3.92	
10	Fe=5	22.8	31.8	3.95		34	Fe=10	42.4	51.0	1.94	
11		23.4	32.0	3.94		35		42.5	50.4	1.94	
12		23.4	32.0	3.94		36		43.0	51.5	1.93	
13	Fe=6	30.1	39.7	3.19		37	Fe=1	31.9	35.0	3.80	
14		29.7	39.2	3.20		38		24.5	34.1	3.91	
15		29.9	39.5	3.20		39		24.2	33.5	3.85	
16	Fe=10	37.9	44.2	2.19		40	Fe=10	48.4	55.3	1.45	
17		39.4	47.5	2.25		41		49.0	56.4	1.80	
18		38.5	47.0	2.20		42		48.6	55.6	1.40	
19	Fe=15	32.7	38.0	1.00	セラミックと の組成率に同 値がある。	43	Co=1	33.8	32.8	2.95	
20		51.9	57.4	1.04		44		23.6	33.4	4.04	
21		51.2	54.6	1.05		45		23.2	32.5	4.11	
22	Fe=20	70.6	71.0	0.05		46	Co=10	43.7	35.8	1.65	
23		69.9	70.5	0.06		47		44.5	34.0	1.60	
24		71.8	71.6	0.04		48		44.5	33.9	1.58	

H00055-121294(5)

表-2

試料 No	モリブデン メタライズ ペースト中 の金属(化 合物)重量%	抵抗値(Ω)		温度係数 $\alpha_{25-100}^{\circ C}$	備考
		8	100°C		
49	70.1	14.5	22.1	3.59	
50		14.7	22.3	3.55	
51		14.5	21.9	3.43	
52	70.4	27.4	33.5	2.23	
53		26.0	34.1	2.16	
54		27.6	33.6	2.25	
55	71.1	22.5	30.7	3.44	
56		22.4	30.5	3.42	
57		22.1	30.2	3.47	
58	71.6	40.2	50.0	2.44	
59		39.8	49.4	2.41	
60		39.7	49.5	2.47	
61	70.1	20.1	24.6	3.33	
62		20.5	27.4	3.37	
63		21.2	28.4	3.49	
64	70.6	38.3	46.4	2.11	
65		39.0	47.4	2.15	
66		38.7	47.0	2.14	

表-3

試料 No	下地のア ルミナ同 量%	抵抗値(Ω)		温度係数 $\alpha_{25-100}^{\circ C}$	備考
		0	100		
67	99	18.9	27.3	4.44	メタライズペ ーストとセラミッ ク下地との混 合に均質があ る。
68		18.3	24.5	4.48	
69		18.6	24.9	4.46	
70	97	19.4	28.1	4.58	
71		19.1	27.5	4.40	
72		19.3	27.6	4.48	
73	94	20.7	29.5	4.25	本発明範囲内
74		20.5	29.4	4.54	
75		20.1	28.6	4.55	
76	92	22.8	31.6	3.95	
77		23.4	32.9	3.94	
78		23.4	33.0	3.96	
79	85	30.0	39.4	3.20	
80		30.3	40.1	3.25	
81		30.3	40.3	3.30	
82	82	29.4	38.5	3.09	組成中のペ ーストが少く、均 質でない、また ペーストとの混 合が不均質であ る。
83		33.7	43.0	2.76	
84		36.5	45.4	2.88	

83

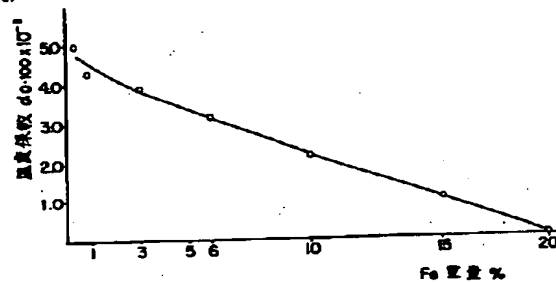
84

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例におけるメタライズペースト中の鉄含有量と温度係数との関係を示すグラフを示す。

代理人 弁護士 加藤 明

第1図



89